

Über Oxythiophencarbonsäureester

(Auszug)

von

Peter Schipprak
aus Aalen (Württ.)

ÜBER OXYTHIOPHENCARBONSÄUREESTER

(Auszug)



**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen**

**zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von
P e t e r S c h i p p r a k
aus Aalen (Württ.).**

**Weinheim/Bergstr.
Verlag Chemie, GmbH.
1956**

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1955.

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider

Berichterstatter:

Dozent Dr. habil. H. Piesselman

Berichterstatter:

Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Über Oxythiophencarbonsäureester

1.) Die Anlagerung von Thioglykolsäureester an Fumarsäure-, Maleinsäure- und Acetylendicarbonsäureester

Thioglykolsäure-methylester lagert sich unter der katalytischen Wirkung von Piperidin an die Doppelbindung von Fumar- und Maleinsäure-dimethylester unter Bildung des entsprechenden Sulfids an, das mittels Natriummethylats zu 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) cyclisiert werden kann. Dasselbe Produkt kann auch aus Fumarsäure-dimethylester und Thioglykolsäure-methylester mittels Natriummethylats in einer Stufe erhalten werden. An Acetylendicarbonsäure-dimethylester lagert sich Thioglykolsäure-methylester ebenfalls an; das Anlagerungsprodukt erleidet aber sofort Dieckmannschen Ringschluß zu 3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen.

Die Anlagerung von Thioglykolsäureester an die Doppelbindung α,β -ungesättigter Carbonsäureester, Nitrile usw. war in den letzten Jahren öfters Gegenstand eingehender Untersuchungen¹⁾. Sie konnte vor allem mit katalytischen Mengen von Piperidin oder auch Natriumalkoholat erreicht werden. Auf diese Weise wurde eine ganze Reihe von Sulfiden hergestellt, die dann durch intramolekulare Esterkondensation nach Dieckmann zu Thiophanon-carbonsäureestern cyclisiert wurden.

Wir untersuchten zunächst die Anlagerung von Thioglykolsäure-methylester an Fumarsäure-dimethylester. Werden die beiden Komponenten im molaren Verhältnis gemischt und mit einigen Tropfen Piperidin versetzt, so tritt unter heftiger Erwärmung und Verflüssigung Reaktion ein. Bei der Destillation im Hochvakuum erhält man das Carbomethoxymethyl- $[\alpha,\beta$ -dicarbomethoxy-äthyl]-sulfid (I) in einer Ausbeute von 66 %.

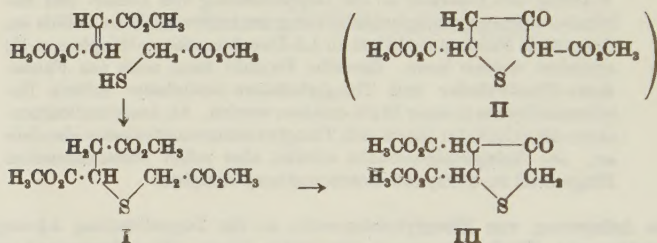
Verwendet man an Stelle von Fumarsäure-dimethylester den Maleinsäure-dimethylester, so bildet sich dasselbe Sulfid (I) in annähernd gleicher Ausbeute. Offensichtlich tritt zuerst eine *cis-trans*-Umlagerung ein, denn nach Zugabe des Piperidins scheiden sich farblose Nadeln ab, die sich als Fumarsäure-dimethylester erweisen. Auch beim Versetzen von Maleinsäureester allein mit wenig Piperidin kann unter starker Wärmeentwicklung eine nahezu quantitative Umlagerung in Fumarsäureester beobachtet werden.

Ersetzt man das Piperidin durch katalytische Mengen von Natriummethylat, so findet weder in der Kälte noch in der Hitze eine Anlagerung an Fumar- bzw. Maleinsäure-dimethylester statt. Nimmt man jedoch molare Mengen

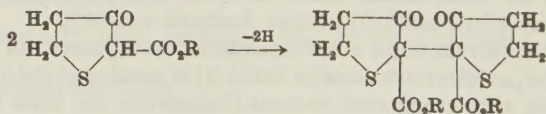
¹⁾ a) R. B. Woodward u. R. H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. 68, 2229 [1946]; b) B. R. Baker, M. V. Querry, S. R. Safir u. S. Bernstein, J. org. Chemistry 12, 138 [1947]; c) G. B. Brown, M. D. Armstrong, A. W. Moyer, W. P. Anslow, B. R. Baker, M. V. Querry, S. Bernstein u. S. R. Safir, J. org. Chemistry 12, 160 [1947]; d) R. M. Ross, J. Amer. chem. Soc. 71, 3458 [1949].

von Natriummethylat und arbeitet in siedendem Benzol, so erfolgt Anlagerung, anschließend aber sofort Dieckmannsche Esterkondensation zu einem Dicarbomethoxy-thiophanon in einer Ausbeute von 38 %. Mit Eisen(III)-chlorid gibt dieses in alkoholischer Lösung eine tiefrote, bleibende Farbreaktion. Es liefert ein Semicarbazon vom Schmp. 208° und ein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 68°. Dasselbe Dicarbomethoxy-thiophanon bildet sich auch, wenn man das Sulfid I für sich der Dieckmannschen Esterkondensation unter denselben Bedingungen unterwirft. Es entsteht so in 56-proz. Ausbeute.

Für die Konstitution ergeben sich zwei Möglichkeiten. Je nach dem wie der Ringschluß erfolgt, können sich entweder 2.5-Dicarbomethoxy- (II) oder 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) (III) oder Gemische der beiden bilden.



Nach R. B. Woodward und R. H. Eastman^{2, 1a)} sowie nach G. B. Brown et. al^{2b)} lassen sich isomere Thiophanon-3-carbonsäureester mit Hilfe der Eisen(III)-chlorid-Reaktion unterscheiden. Alle Verbindungen bekannter Struktur, die sich in die Gruppe der 4-Carboxyalkyl-thiophanone-(3) einreihen lassen, geben eine beständige rotbraune, rotviolette oder purpurne Färbung, während Abkömmlinge des 2-Carboxyalkyl-thiophanons-(3) rasch verschwindende grüne bis blaue Färbungen aufweisen. Es konnte von den oben genannten Autoren gezeigt werden, daß Verbindungen des letzteren Typs durch Eisen(III)-chlorid sofort zu Dimeren von folgender Struktur dehydriert werden:



Auch zur Unterscheidung von Isomerengemischen, wie sie meist bei der Cyclisierung erhalten werden, ist die Eisen(III)-chlorid-Reaktion vorzüglich geeignet. Versetzt man ein derartiges Gemisch tropfenweise mit dem Reagens, so verschwindet solange die blaue bis grüne Färbung, bis alles 2-Carboxyalkyl-thiophanon-(3) dehydriert ist, dann erst erscheint die beständige Färbung des 4-Isomeren.

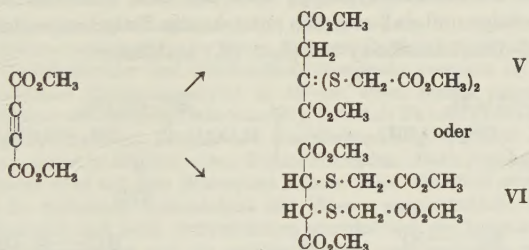
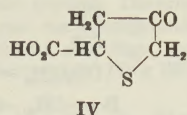
Da unser Dicarbomethoxy-thiophanon mit Eisen(III)-chlorid sofort eine beständige Rotfärbung gibt, kann es sich nicht um ein Isomerengemisch handeln und es muß zur Gruppe der 4-Carboxyalkyl-thiophanone-(3) gehören. Ihm kommt also die Struktur eines 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanons-(3) (III) zu³⁾.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 66, 849 [1944]; 1. c.^{1a)}, 162, Anm.

³⁾ Die Bezifferung wurde in Anlehnung an die amerik. Autoren gewählt.

Durch Verseifen mit verd. Schwefelsäure⁴⁾ erhält man unter Abspaltung der in β -Stellung zur Carbonylgruppe stehenden Carboxygruppe in 92-proz. Ausbeute das 5-Carboxy-thiophanon-(3) (IV), das erwartungsgemäß keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion zeigt; es gibt ein 2,4-Dinitro-phenylhydrazon vom Schmp. 172° und läßt sich als einbasige Säure titrieren.

Die Anlagerung von Thioglykolsäureester an eine 3fache Bindung ist bisher noch nicht beschrieben worden. Wir untersuchten diese Reaktion sowohl mit Hilfe von Piperidin als Katalysator, als auch mit Natriumalkoholat und wählten zunächst den leicht zugänglichen Acetylendicarbonsäure-dimethylester⁵⁾ als Ausgangsmaterial. Mittels katalytischer Mengen von Piperidin gelingt es zwei Moll. Thioglykolsäure-methylester an den Acetylendicarbonsäure-dimethylester anzulagern. Die Reaktion wird genau so durchgeführt wie oben für den Fumarsäure-dimethylester angegeben, nur werden von vorne herein zwei Moll. Thioglykolsäureester verwendet. Auch hier geht die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung vor sich. Der Tetracarbonsäureester wird in einer Ausbeute von 45 % erhalten. Die doppelte Anlagerung des Thioglykolsäureesters kann entweder so erfolgen, daß die beiden Schwefelreste an dasselbe Kohlenstoffatom (V) oder an verschiedene Kohlenstoffatome (VI) der 3fachen Bindung des Acetylendicarbonsäureesters treten.



Unsere Arbeiten sind noch nicht so weit fortgeschritten, um eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten treffen zu können. Wir haben uns bemüht, den Ester VI, ausgehend von α,β -Dibrombernsteinsäure-dimethylester und Thioglykolsäure-methylester, zu synthetisieren, hatten aber bisher wenig Erfolg. Bei der Umsetzung in Methanol mittels Natriummethylats erhielten wir neben Fumarsäure-dimethylester⁶⁾ wohl ein rötliches Öl, das zwischen 133–138°/0.4 Torr überging und sich zu einer farblosen Säure vom Schmp. 119° verseifen ließ, aber die Schwefelwerte für beide Verbindungen lagen zu tief.

Für den Ester V sehen wir eine Möglichkeit der Synthese in der Umsetzung von Oxal-essigester mit Thioglykolsäureester. Wir konnten nämlich feststellen, daß β -Ketosäure-

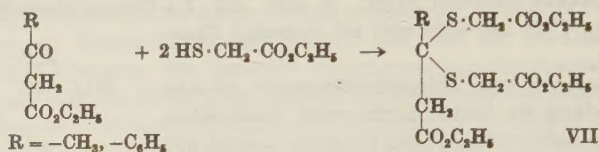
⁴⁾ Vergl. hierzu P. Karrer u. H. Schmid, *Helv. chim. Acta* **27**, 126 [1944].

⁵⁾ Ch. Moureu u. J. Ch. Bongrand, *Ann. Chim.* **14**, 11 [1920]; G. H. Jeffrey u. A. I. Vogel, *J. chem. Soc. [London]* **1948**, 678.

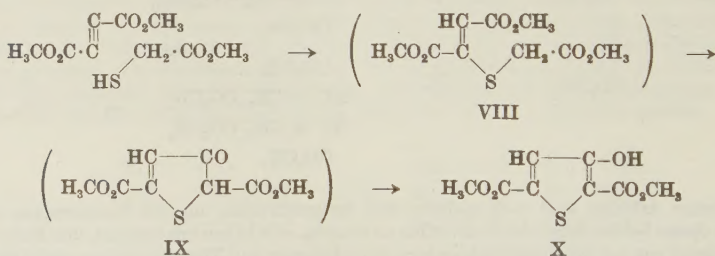
⁶⁾ Vergl. hierzu die vergeblichen Versuche von A. Rosenheim u. W. Stadler, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **38**, 2687 [1905], aus α,β -Dibrombernsteinsäure und Natriumhydrogensulfid, die Dithioweinsäure zu erhalten, wobei ebenfalls die Bildung von Fumarsäure festgestellt wurde.

ester, wie Acetessigester und Benzoylessigester unter bestimmten Bedingungen mercaptolartige Verbindungen der Konstitution VII liefern⁷⁾.

Die entsprechenden Versuche mit Oxallessigester wurden vor kurzem in Angriff genommen, so daß wir erst später darüber berichten können.



Völlig anders verläuft nun die Anlagerung von Thioglykolsäure-methylester an Acetylendicarbonsäure-dimethylester unter Verwendung molarer Mengen von Natriummethylat als Kondensationsmittel. Auch bei Anwendung eines Überschusses von Thioglykolsäureester wird immer nur 1 Mol. angelagert; der zunächst gebildete ungesättigte Thioäther VIII erleidet unter der Wirkung des Natriummethylats so schnell eine Dieckmannsche Esterkondensation, daß sich ein zweites Mol. Thioglykolsäureester nicht mehr anlagern kann. Bei dem Cyclisierungsprodukt kann es sich nur um einen Oxythiophencarbonsäureester handeln. Da bisher ein Ringschluß zwischen einer Carboxy-alkylgruppe und einer an einer Doppelbindung stehenden CH-Gruppe noch nicht beobachtet wurde⁸⁾, muß angenommen werden, daß hier der Ringschluß zwischen einer Carbomethoxygruppe und der dem Schwefel benachbarten CH₂-Gruppe erfolgt und daß sich das entstehende Zwischenprodukt IX sofort zum 3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (X) stabilisiert.



Die in etwa 90-proz. Ausb. erhaltene Verbindung X zeigt in wäßrig-methanolischer Lösung eine prächtige, grüngelbe Fluoreszenz, die auch in sehr starker Verdünnung noch wahrnehmbar ist. In alkoholischer Lösung gibt sie mit Eisen(III)-chlorid eine beständige blauviolette Farbreaktion. In verd. Natronlauge löst sie sich in der Kälte mit schwach gelber Farbe. Mit Semicarbazidacetat und schwefelsaurer 2.4-Dinitro-phenylhydrazinlösung konnten keine Umsetzungen beobachtet werden, was darauf hindeutet, daß die isomere Ketoform IX gegenüber der stabilen Oxythiophenform X nicht in Erscheinung tritt.

⁷⁾ H. Fiesselmann u. G. Pfeiffer, Über Oxythiophencarbonsäureester, III. Mitteil.: Chem. Ber. 87, 848 [1954].

⁸⁾ Vergl. hierzu auch H. Henecka, Chemie der β-Dicarbonylverbindungen, Berlin 1950, S. 145.

Beschreibung der Versuche*)

Thioglykolsäure-methylester: Ein Gemisch von 150 g (113 ccm) käuflicher 95-proz. Thioglykolsäure, 200 ccm Methanol, 300 ccm Chloroform und 20 ccm konz. Schwefelsäure wird unter Verwendung eines Soxhlet-Apparates 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. In die Hülse werden 90 g wasserfreies Magnesiumsulfat gegeben. Die erhaltene Lösung wird anschließend zweimal mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel, nach dem Trocknen über Natriumsulfat, über eine Kolonne abdestilliert. Der ölige Rückstand wird i. Vak. rektifiziert. Der Ester geht bei 55°/20 Torr über; Ausb. 130 g (80% d. Th.).

Carbomethoxymethyl- $[\alpha,\beta$ -dicarbomethoxy-äthyl]-sulfid (I): Zu 26.5 g (0.25 Mol) Thioglykolsäure-methylester und 36 g (0.25 Mol) Fumarsäure-dimethylester fügt man in einem 250-ccm-Rundkolben unter Umschwenken und Eiskühlung nach und nach vorsichtig 20 Tropfen Piperidin hinzu. Hierbei tritt unter starker Erwärmung vollständige Verflüssigung des zuerst festen Kolbeninhaltes ein. Nach 1stdg. Stehenlassen gibt man 40 ccm Dioxan oder dieselbe Menge absol. Benzol hinzu und kocht dann das Ganze 12 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß. Anschließend wird mit Wasser, verd. Natronlauge und nochmals mit Wasser gewaschen, die Benzollösung über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der zurückbleibende gelbe, ölige Rückstand wird i. Hochvak. rektifiziert. Zu Beginn der Destillation scheiden sich meist in Kühler und Vorlage noch Kristalle von Fumarsäure-dimethylester ab. Der Thioäther geht bei 0.2 Torr als wasserklare, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch zwischen 152° und 154° über; Ausb. 41 g (66% d. Th.).

$C_9H_{14}O_6S$ (250.3) Ber. C 43.09 H 5.64 Gef. C 43.37 H 5.88

Mit Maleinsäure-dimethylester erhält man unter den gleichen Reaktionsbedingungen denselben Thioäther in annähernd der gleichen Ausbeute wie oben.

4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) (III)³. a) aus Fumarsäure-dimethylester und Thioglykolsäure-methylester: In einem 500-ccm-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler und Stickstoffeinleitungsrohr versehen ist, werden 16.5 g (0.3 Mol) alkoholfreies Natriummethylat in 50 ccm absol. Benzol suspendiert. Unter Rühren und Einleiten von Stickstoff läßt man 32 g (0.3 Mol) Thioglykolsäure-methylester, gelöst in 30 ccm absol. Benzol, und anschließend 43 g (0.3 Mol) Fumarsäure-dimethylester, gelöst in 250 ccm absol. Benzol zutropfen. Nach Zugabe von 5–6 Tropfen absol. Methanol wird auf dem Wasserbad 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird der tiefbraune Kolbeninhalt mit Wasser ausgeschüttelt; beim Ansäuern der wäßrigen Extrakte mit verd. Schwefelsäure scheidet sich ein braunes Öl ab. Dieses wird in Benzol aufgenommen und die wäßrige Schicht noch mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand an der Ölpumpe rektifiziert. Hierbei geht das 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) als gelbes, zähes Öl von äußerst unangenehmem Geruch bei 141–143°/0.3 Torr über; Ausb. 23.5 g (38% d. Th.).

b) aus α -Carbomethoxymethyl- $[\alpha,\beta$ -dicarbomethoxy-äthyl]-sulfid: In derselben Apparatur wie oben werden 8.5 g (0.15 Mol) Natriummethylat in 100 ccm absol. Benzol suspendiert. Unter Wasserkühlung und kräftigem Rühren läßt man langsam eine Lösung von 35 g (0.14 Mol) des Sulfids I in 120 ccm absol. Benzol zutropfen. Dabei bemerkt man eine leichte Erwärmung; gleichzeitig färbt sich das Reaktionsgemisch gelb und schließlich tiefbraun. Dann wird noch 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie oben angegeben. Man erhält so 17 g (56% d. Th.) 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3).

Das Thiophanon(III) gibt in alkohol. Lösung mit wäßr. Eisen(III)-chlorid-Lösung eine bleibende, tiefrote Farbreaktion. Es löst sich glatt in verd. Natronlauge und läßt sich mit Säure wieder ausfällen. Eine alkohol. Lösung entfärbt Bromwasser momentan.

$C_8H_{10}O_5S$ (218.2) Ber. C 44.03 H 4.62 Gef. C 44.01 H 4.75

*) Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

Semicarbazon: Zu einer wäßr.-methanol. Lösung von 1 g 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) gibt man 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1.5 g Natriumacetat und erwärmt $1\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen kristallisiert das Semicarbazon aus. Es kann aus Äthanol umkristallisiert werden und bildet dann farblose Stäbchen vom Schmp. 208°. Ausb. 0.9 g (72% d.Th.).

$C_9H_{13}O_5N_3S$ (275.3) Ber. N 15.27 Gef. N 14.81

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: 1 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin wird unter vorsichtigem Erwärmen in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Hierzu fügt man langsam 40 ccm Methanol. Zu dem noch warmen Gemisch gibt man eine Lösung von 1 g 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) in 10 ccm Methanol. Über Nacht scheidet sich das Dinitrophenylhydrazon in einer Ausbeute von 0.8 g (44% d.Th.) ab. Es kristallisiert aus Methanol in Form orangefarbener Blättchen vom Schmp. 68°.

$C_{14}H_{14}O_6N_4S$ (398.3) Ber. N 14.07 Gef. N 14.34

5-Carboxy-thiophanon-(3) (IV): 3 g 4.5-Dicarbomethoxy-thiophanon-(3) werden mit 25 ccm 10-proz. Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Bereits nach kurzer Zeit entsteht eine homogene Lösung. Nach dem Erkalten wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Es hinterbleiben 1.85 g (92% d.Th.) leicht gelbgefärbtes, krist. 5-Carboxy-thiophanon-(3). Durch Umkristallisieren aus Benzol/Dioxan (4:1) wird es in Form farbloser Prismen vom Schmp. 134° erhalten. Das 5-Carboxy-thiophanon-(3) ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol und Petroläther. Mit Eisen(III)-chlorid tritt keine Farb-reaktion ein.

$C_5H_6O_5S$ (146.2) Ber. C 41.08 H 4.14 Gef. C 41.07 H 4.35

Neutralisationsäquivalent: Ber. 146.16 Gef. 145.05

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: 1 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin wird in 25 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 100 ccm Wasser verdünnt. Dazu werden 0.75 g 5-Carboxy-thiophanon-(3) in wenig Alkohol/Wasser-Gemisch gegeben. Nach einigem Stehenlassen wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Aus 80-proz. Methanol erhält man rotbraune Blättchen vom Schmp. 172°; Ausb. 0.85 g (52% d.Th.).

$C_{11}H_{10}O_6N_4S$ (326.3) Ber. N 17.17 Gef. N 16.85

Tetracarbonsäureester V oder VI: Zu einem Gemisch von 14.2 g (0.1 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 21.2 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure-methylester gibt man unter Umschwenken und Kühlung mit Eiswasser vorsichtig 2 Tropfen Piperidin. Dabei tritt starke Erwärmung ein. Nach dem Abkühlen werden weitere 2 Tropfen zugegeben usw., bis insgesamt 12 Tropfen Piperidin hinzugefügt sind. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 30 ccm absol. Benzol versetzt und 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird die gelbgefärbte Lösung mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol abgedampft. Das hinterbleibende, schwach gelbgefärbte, krist. Rohprodukt liefert aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 84°. Ausb. 16 g (45% d.Th.). Die Substanz ist in Benzol leicht, in Äther und Methanol in der Kälte schwer löslich. Mit Eisen(III)-chlorid tritt keine Farbreaktion ein.

$C_{12}H_{18}O_8S_2$ (354.4) Ber. C 40.68 H 5.12 Gef. C 40.47 H 5.21

3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (X): In der oben beschriebenen Apparatur werden 5.4 g (0.1 Mol) alkoholfreies Natriummethylat in 50 ccm absol. Benzol suspendiert. Unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff läßt man eine Lösung von 10.6 g (0.1 Mol) Thioglykolsäure-methylester in 150 ccm Benzol und anschließend eine Lösung von 14.2 g (0.1 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 150 ccm Benzol hinzutropfen. Zur Reaktionseinleitung werden einige Tropfen absol. Methanols zugegeben; nach 3stdg. Kochen auf dem Wasserbad unter Rückfluß bildet der Kolbeninhalt einen dicken braunen Brei. Dieser wird in Eiswasser eingegossen und die Benzolschicht noch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßr. Auszüge werden unter Kühlung langsam mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei sich sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag bildet. Nach dem Trocknen wurden 20.5 g Rohprodukt erhalten (Rohausbeute 94% d.Th.). Nach dem Umkristallisieren aus 70-proz. Methanol und anschließend aus Wasser erhält man farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 111°.

Löst man eine Spur 3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen in Alkohol und verdünnt mit Wasser, so tritt eine gelbgrüne Fluorescenz auf, die auch noch bei sehr starker Verdünnung wahrnehmbar ist. Die Substanz löst sich sehr gut in Alkohol, weniger gut in Benzol oder Äther. Sie löst sich in verd. Natronlauge mit schwach gelber Farbe und läßt sich mit Säure wieder ausfällen. Eine alkohol. Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid eine starke, beständige blaurote Farbreaktion. Bromwasser wird von der alkohol. Lösung langsam entfärbt.

$C_6H_6O_5S$ (216.2) Ber. C 44.44 H 3.73 Gef. C 44.59 H 3.78

2. Die Synthese und Reaktionen von 3-Oxythiophen-2-carbonsäureestern

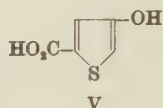
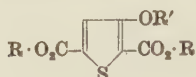
Es wird über einige Reaktionen des 3-Oxy-thiophen-dicarbon-säure-(2.5)-dimethylesters berichtet. Aus Propiolsäureester und Phenylpropiolsäureester werden mit Thioglykolsäureestern 3-Oxy-thiophen-carbonsäure-(2)-ester erhalten. Einige Reaktionen der letzteren werden beschrieben.

Wir haben darüber berichtet, daß sich Thioglykolsäureester in verschiedene Weise an Acetylendicarbonsäureester anlagern kann. In Gegenwart von Piperidin erhält man ein doppeltes Anlagerungsprodukt, in Gegenwart von Natriumalkoholat ein einfaches, das aber sofort Dieckmannsche Esterkondensation erleidet und in einen Oxythiophendicarbonsäureester übergeht.

Wir hatten so aus Thioglykolsäure-methylester und Acetylendicarbonsäure-methylester das 3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (I) erhalten. Wir wollen im folgenden über einige Reaktionen dieser interessanten Verbindung berichten. Wie bereits früher erwähnt, erhält man mit Eisen(III)-chlorid eine intensive, blaurote Farbreaktion, die, ebenso wie das Ausbleiben einer Umsetzung mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin, darauf hindeutet, daß die Oxythiophen-Form vorliegt. Die Oxygruppe läßt sich auch ohne weiteres mit Diazomethan methylieren, wobei sich das 3-Methoxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (II) bildet, das erwartungsgemäß keine Farbreaktion mehr mit Eisen(III)-chlorid gibt. Beim Verseifen mit heißer verd. Natronlauge entsteht hieraus die entsprechende freie Dicarbonsäure, das 3-Methoxy-2.5-dicarboxy-thiophen (III). Es löst sich glatt in Hydrogencarbonatlösung auf und läßt sich als zweibasige Säure titrieren. Ferner läßt sich die Oxygruppe in Benzollösung mit Acetylchlorid unter Zusatz von Magnesiumspänen acetylieren, so daß ein 3-Acetoxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (IV) entsteht.

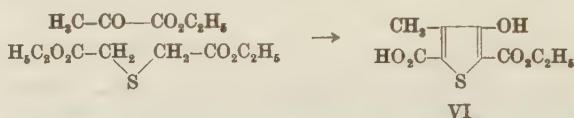
Wird Verbindung I mit heißer verd. Natronlauge behandelt, so werden nicht nur die beiden Estergruppen verseift, sondern es tritt gleichzeitig Decarboxylierung ein. Hierbei kann entweder 3-Oxy-5-carboxy-thiophen (V) oder 3-Oxy-2-carboxy-thiophen entstehen. Letzteres wurde, wie weiter unten

beschrieben, auf anderem Wege erhalten und erwies sich als nicht identisch mit unserem Verseifungsprodukt. Es entsteht also unter Abspaltung derjenigen Carboxygruppe, die dem Hydroxyl benachbart ist, die Verbindung V.



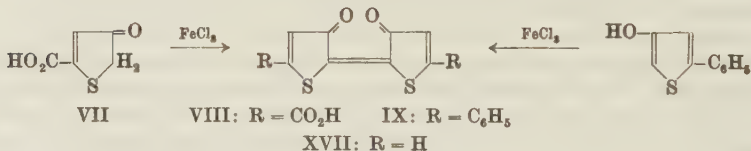
- I: R = CH₃, R' = H II: R, R' = CH₃
 III: R = H, R' = CH₃ IV: R = CH₃, R' = CO·CH₃

Eine ähnliche Beobachtung machte schon O. Hinsberg²⁾, der aus Thiodiglykolsäureester und Brenztraubensäureester 3-Oxy-2-carbäthoxy-4-methyl-thiophen-carbonsäure-(5) (VI) erhielt, die mit heißer verd. Natronlauge unter Decarboxylierung in die 3-Oxy-4-methyl-thiophen-carbonsäure-(5) überging:



Wie auch von anderer Seite³⁾ festgestellt wurde, lassen sich Thiophen-2,5-dicarbon säureester nur dann ohne Decarboxylierung verseifen, wenn die 3- und 4-Stellungen des Thiophenkerns durch Wasserstoff, Alkyl- oder Arylgruppen besetzt sind. Dies ist offensichtlich auch der Fall, wenn dort eine Methoxygruppe steht, denn wie oben erwähnt, erfolgt bei der Verseifung des 3-Methoxy-2,5-dicarbomethoxy-thiophens (II) keine Decarboxylierung.

Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung mit Eisen(III)-chlorid tritt zunächst eine schwache Rotbraunfärbung auf, die aber sehr bald in ein helles Rot übergeht. Allmählich setzt sich ein blauroter Niederschlag ab, der zweifellos ein Oxydationsprodukt des 3-Oxy-5-carboxy-thiophens darstellt. Diese Dehydrierung kann nur so vor sich gehen, daß das 3-Oxy-5-carboxy-thiophen in der isomeren Ketoform (VII) reagiert und unter Verknüpfung zweier Reste ein Vertreter der Klasse der bisher noch wenig bekannten Bis-[thiophen-(2)]-indigos, der Bis-[5-carboxy-thiophen-(2)]-indigo (VIII) entsteht.



Lediglich von P. Friedländer und St. Kielbasinski⁴⁾ wurde bisher ein Vertreter dieser Reihe beschrieben, der Bis-[5-phenyl-thiophen-(2)]-indigo (IX). Sie erhielten diese Verbindung aus 3-Oxy-5-phenyl-thiophen durch Oxydation mit Eisen(III)-chlorid in salzsaurer Lösung in Form roter Nadelchen vom Schmp. 280°.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 901 [1910].

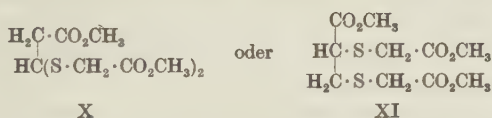
³⁾ z.B. H. J. Backer u. W. Stevens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 423, 899 [1940]; vergl. hierzu Org. Reactions **6**, 437 [1951].

⁴⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 3389 [1912].

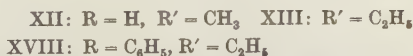
Der von uns erhaltene Thiophenindigo VIII löst sich in Alkohol, Aceton oder Dioxan nur sehr wenig mit schwach roter Farbe, leicht dagegen in Ameisensäure und -Eisessig beim Anwärmen mit einer prächtigen kirschroten Farbe. In konz. Schwefelsäure löst er sich ebenfalls rot, zeigt aber eine intensive dunkelgrüne Fluoreszenz. Aus Eisessig wird er als mikrokristallines, blaurotes Pulver erhalten, das auf dem Kofler-Heiztisch bis 340° nicht schmilzt. Er ist in verd. Natronlauge löslich, dabei tritt aber ein sofortiger Farbumschlag nach Goldgelb ein. Beim Ansäuern kommt die rote Farbe wieder und der Thiophenindigo fällt allmählich aus. Verköpungsversuche gelangen nur mittels Zinkstaubs in essigsaurer Lösung. Dabei trat beim Ausgießen auf Filtrierpapier wieder Rotfärbung ein. Wir werden diese interessante Substanz noch eingehender untersuchen.

Da die Anlagerung von Thioglykolsäureester an Acetylendicarbonsäureester äußerst glatt verlief, haben wir auch die Anlagerung an Propiolsäureester⁶⁾ näher untersucht. Auch hier gelingt es mit Hilfe von Piperidin zwei Moll. Thioglykolsäure-methylester an die 3fache Bindung des Propiolsäuremethylesters anzulagern. Beim Versetzen eines Gemisches der beiden mit einigen Tropfen Piperidin tritt ebenso, wie früher beobachtet, eine starke Wärmeentwicklung auf. Für die Konstitution des Anlagerungsproduktes kommen nur zwei Möglichkeiten in Frage, je nach dem ob die Anlagerung am gleichen Kohlenstoffatom erfolgt oder an verschiedenen (X und XI).

Wir können noch nicht endgültig entscheiden, welche von beiden zutrifft, sind aber geneigt, auf Grund von Abbauprüfungen mittels alkalischer bzw. saurer Verseifung der Formel X den Vorzug zu geben. Wir hoffen in Bälde Näheres darüber berichten zu können.



Die Anlagerung von einem Mol. Thioglykolsäure-methylester an Propiolsäure-methylester gelingt ähnlich wie beim Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit molaren Mengen Natriummethylat in Benzol. Hierbei bildet sich 3-Oxy-2-carbomethoxy-thiophen (XII).



Das 3-Oxy-2-carbomethoxy-thiophen (XII) gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung eine rein tiefblaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Mit verd. Sodaaflösung, Natronlauge oder Kalilauge bilden sich in der Kälte schwer lösliche, schwach gelb gefärbte Alkalisalze, mit konz. Ammoniak ein farbloses Ammoniumsalz. Mit verd. Schwefelsäure kann hieraus der Oxythiophencarbonsäureester wieder quantitativ zurückgewonnen werden. Diese Beobachtung hat sich auch bei der Reinigung unserer anderen Rohprodukte sehr bewährt.

⁶⁾ V. Wolf, Chem. Ber. 86, 735 [1953]; W. H. Perkin jun. u. J. L. Simonsen, J. chem. Soc. [London] 91, 834 [1907].

Erst bei längerem Stehenlassen mit Alkali oder rascher beim Erwärmen tritt Auflösung unter tiefer Rotbraunfärbung und Verseifung ein.

In analoger Weise wurde auch der entsprechende Äthylester, das 3-Oxy-2-carbäthoxythiophen (XIII) hergestellt. Es gibt ebenfalls eine rein blaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

Die Ausbeuten liegen bei der Anlagerung an Propiolsäureester niedriger als im Falle des Acetylendicarbonsäureesters. Sie betragen hier nur ca. 30 %. Vermutlich lagert sich, unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen, ein Teil des bei der Umsetzung frei werdenden Alkohols ebenfalls an die 3fache Bindung an, denn es konnten neben den Oxythiophencarbonsäureestern schwefelfreie Produkte erhalten werden, die noch nicht näher untersucht wurden.

Nach Ch. Moureu⁶⁾ geht diese Anlagerung äußerst glatt vor sich. So entsteht aus Phenylpropiolsäure-methylester und Methanol mit Natriummethylat ein Gemisch der beiden *cis-trans*-isomeren Enoläther des Benzoylessigesters im Gleichgewicht mit dem zugehörigen Acetal.

Das 3-Oxy-2-carbomethoxy-thiophen (XII) läßt sich mit Diazomethan in den entsprechenden Methyläther, das 3-Methoxy-2-carbomethoxy-thiophen überführen (XIV), das mit Eisen(III)-chlorid, wie zu erwarten, keine Farb-reaktion gibt.

Die Verseifung von XII ist wegen der leichten Decarboxylierbarkeit nicht einfach durchzuführen. Am besten gelingt sie mit 5-proz. Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr unter Luftausschluß. Das so erhaltene freie 3-Oxy-2-carboxy-thiophen (XV) gibt wie die entsprechenden Ester eine tiefblaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Bereits am Schmelzpunkt, leichter beim vorsichtigen Erhitzen über den Schmelzpunkt, tritt Decarboxylierung ein und es entsteht, wie auch die Analyse zeigt, das bisher noch unbekannte 3-Oxythiophen (XVI). Leider hatten wir bisher nur sehr wenig dieser Verbindung in Händen, so daß wir keine Konstanten angeben können. Es stellt ein farbloses Öl dar, das an der Luft, auch unter Lichtausschluß, rasch gelb, dann braun wird und schließlich verharzt. Es gleicht darin völlig dem von W. Kues und C. Paal⁷⁾ durch trockene Destillation von Lävulinsäure mit Diphosphor-pentasulfid erhaltenen 5-Oxy-2-methyl-thiophen.



XII: R = H, R' = CO₂CH₃

XIV: R = CH₃, R' = CO₂CH₃

XV: R = H, R' = CO₂H

XVI: R, R' = H

Beim Versetzen der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Eisen(III)-chlorid tritt wie beim 3-Oxy-5-carboxy-thiophen (V) zunächst eine braunrote Farbreaktion auf, die sehr rasch in Blaurot übergeht. Nach einiger Zeit scheidet sich ein blauer Niederschlag ab. Wir nehmen an, daß auch hier eine Oxydation zu dem einfachsten Indigo der Thiophenreihe, dem Bis-[thiophen-(2)]-indigo erfolgt (XVII), den wir aber bisher noch nicht untersuchen konnten.

⁶⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 138, 203 [1904]; Bull. Soc. chim. France [3] 31, 493 [1904]; vergl. auch Bull. Soc. chim. France [3] 35, 529 [1906]; F. Arndt u. L. Loewe, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1631 [1938].

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 19, 555 [1886]. Vergl. auch W. Steinkopf, Die Chemie des Thiophens, Dresden 1941, S. 62.

Versuche mit Phenylpropionssäure-äthylester ergaben, daß sich auch hier die Anlagerung von Thioglykolsäure-äthylester mittels Natriumäthylats verwirklichen läßt, und daß sich durch Dieckmannschen Ringschluß sofort das 3-Oxy-2-carbäthoxy-5-phenyl-thiophen (XVIII) bildet. Es gibt mit Eisen(III)-chlorid eine intensiv grüne Reaktion.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Reppe von der Badischen Anilin- & Sodafabrik für die freundliche Überlassung von Propargylalkohol.

Beschreibung der Versuche^{a)}

3-Methoxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (II) (S): Aus 1.5 g Nitrosomethylharnstoff, 4.5 ccm 40-proz. Kalilauge und 15 ccm Äther wird in der üblichen Weise eine Diazomethanolösung hergestellt. Diese wird zu einer Lösung von 1.5 g (0.007 Mol) 3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen in 20 ccm Äther gegeben. Man läßt mit einer Kapillare verschlossen 8 Tage stehen und zieht dann den Äther ab. Die zurückbleibenden, schwach gelb gefärbten Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert. Man erhält farblose Prismen vom Schmp. 118°. Ausb. 1.4 g (84% d.Th.). Das 3-Methoxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen ist in Äther, Alkohol, Benzol und Petroläther leicht löslich. Es gibt mit Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktion.

$C_9H_{10}O_5S$ (230.2) Ber. C 46.94 H 4.38 Gef. C 46.98 H 4.47

3-Methoxy-2.5-dicarboxy-thiophen (III) (S): 0.6 g (0.0025 Mol) 3-Methoxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen werden mit 10 ccm 2*n* NaOH 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Bereits nach kurzem Kochen geht der feste Ester klar in Lösung. Nach dem Erkalten wird mit verd. Salzsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt, wobei ein Teil der Dicarbonsäure in Flocken ausfällt, und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abgedampft, wobei ein weißes, krist. Rohprodukt hinterbleibt. Aus Benzol/Dioxan (4:1) erhält man farblose Stäbchen, die im geschlossenen Röhrchen bei 221° schmelzen, im offenen Röhrchen sublimieren. Ausb. 0.4 g (80% d.Th.). Das 3-Methoxy-2.5-dicarboxy-thiophen ist in Alkohol, Äther und Dioxan sehr leicht löslich, schwer in Benzol und Wasser. In Hydrogencarbonatlösung tritt rasche Auflösung ein. Mit Eisen(III)-chlorid erfolgt keine Farbreaktion.

$C_9H_6O_8S$ (202.2) Ber. C 41.58 H 2.99 Gef. C 41.63 H 3.10

Neutralisationsäquivalent Ber. 101.1 Gef. 101.7

3-Acetoxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen (IV) (S): 2.16 g (0.01 Mol) 3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen werden in 30 ccm absol. Benzol gelöst, 0.5 g Magnesiumspäne und anschließend 0.9 ccm (0.01 Mol) Acetylchlorid zugegeben. Nach 1stdg. Kochen auf dem Wasserbad wird von den übriggebliebenen Magnesiumspänen abgesehen, mit Benzol nachgespült, die Benzollösung gut mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein zähes, schwach gelb gefärbtes Öl, das beim Anreiben vollständig durchkristallisiert. Aus Methanol erhält man schöne farblose Prismen vom Schmp. 76°; Ausb. 2 g (78% d.Th.). In Äther und Benzol ist das Acetat leicht löslich, schwer dagegen in kaltem Alkohol. Es gibt keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion.

$C_{10}H_{10}O_6S$ (258.2) Ber. C 46.51 H 3.90 Gef. C 46.41 H 3.98

3-Oxy-5-carboxy-thiophen (V) (S): 2.16 g (0.01 Mol) 3-Oxy-2.5-dicarbomethoxy-thiophen werden mit 30 ccm 2*n* NaOH 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird mit verd. Salzsäure neutralisiert und mit 2 ccm konz. Salzsäure angesäuert. Dabei wird eine heftige Kohlendioxyd-Entwicklung beobachtet. Nach dem Sättigen mit Kochsalz wird die saure Lösung gut mit Äther ausgeschüttelt, mit wenig Tierkohle behandelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des

^{a)} Alle Schmp. unkorrigiert. Die von P. Schipprak durchgeführten Versuche sind mit (S), die von L. Zeitler mit (Z) gekennzeichnet.

Äthers hinterbleibt ein noch leicht braun gefärbtes Rohprodukt, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol/Dioxan (4:1) gereinigt werden kann. Man erhält farblose Blättchen, die im auf 195° vorgewärmten Schwefelsäurebad bei 202° schmelzen; bei langsamem Erhitzen tritt Zersetzung unter Braun- bis Schwarzfärbung ein. Ausb. 1.1 g (81% d.Th.). Das 3-Oxy-5-carboxy-thiophen ist in Wasser, Alkohol, Äther, Dioxan leicht löslich, schwerer dagegen in Benzol. Mit Eisen(III)-chlorid tritt zunächst eine braunrote Farbreaktion ein, die bald in Blaurot übergeht. Nach einiger Zeit fällt ein blauerter Niederschlag aus.

$C_8H_4O_3S$ (144.1) Ber. C 41.66 H 2.80 Gef. C 41.42 H 3.04

Bis-[5-carboxy-thiophen-(2)]-indigo (VIII): Versetzt man eine wäßr. Lösung von 3-Oxy-5-carboxy-thiophen mit wäßr. Eisen-(III)-chloridlösung und läßt 1 Tag stehen, so scheidet sich ein blauerter Niederschlag ab. Durch Umkristallisieren aus wenig Eisessig erhält man ein mikrokrist. blaurotes Pulver. Es schmilzt auf dem Kofler-Heiztisch nicht bis 340°. In Alkohol, Aceton und Dioxan ist es nur sehr wenig mit schwach roter Farbe löslich. Benzol, Toluol und Xylol lösen kaum etwas auf. Gut löst Ameisensäure und Eisessig beim Anwärmen. Man bekommt dann eine auch in der Kälte beständige, tief kirschrot gefärbte Lösung. Mit verd. Natronlauge erfolgt sofortige Lösung; dabei schlägt die Farbe nach Goldgelb um; auf Zusatz von Natriumdithionit hellt sie sich nach Hellgelb auf. Beim Ausgießen auf Filtrierpapier kommt die blaurote Farbe erst wieder zurück, wenn man einige Tropfen verd. Essigsäure aufbringt. Gibt man zu einer Aufschlammung in verd. Essigsäure etwas Zinkstaub und erwärmt, so verschwindet der blaurote Farbstoff und man erhält eine klare farblose Lösung mit schwach blauer Fluoreszenz. Beim Ausgießen auf Filtrierpapier kommt an der Luft die blaurote Farbe wieder zurück. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit roter Farbe und intensiv dunkelgrüner Fluoreszenz. (Da wir nur ganz wenig in Händen hatten, können wir nur über unsere vorläufigen Beobachtungen berichten.)

Tricarbonsäure-ester X oder XI (Z): Zu einem Gemisch von 21.2 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure-methylester und 8.4 g (0.1 Mol) Propiolsäure-methylester werden 2 Tropfen Piperidin gegeben. Dabei tritt starke Erwärmung auf. Nach dem Abkühlen fügt man weitere 5 Tropfen Piperidin hinzu, versetzt mit 50 ccm Benzol und erhitzt 4 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen wird gut mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand geht an der Ölpumpe bei 180°/0.3 Torr als farb- und geruchloses Öl über. Dieses ist nicht mischbar mit Wasser und zeigt mit Eisen(III)-chlorid keine Farbreaktion. Ausb. 18.5 g (62% d.Th.).

$C_{10}H_{16}O_6S_2$ (296.3) Ber. C 40.53 H 5.44 S 21.64 Gef. C 40.59 H 5.44 S 22.1

3-Oxy-2-carbomethoxy-thiophen (XII) (Z): In einem 500 ccm Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührer bzw. Vibromischer und Stickstoff-Einleitungsrohr versehen ist, werden 5.4 g (0.1 Mol) alkoholfreies Natriummethylat in 100 ccm absol. Benzol suspendiert. Unter Durchleiten von Stickstoff läßt man zunächst 10.6 g (0.1 Mol) Thioglykolsäure-methylester und dann 8.4 g (0.1 Mol) Propiolsäure-methylester, in 100 ccm absol. Benzol gelöst, zutropfen. Dabei beobachtet man Gelbfärbung und Erwärmung. Zum Schluß wird noch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, wobei sich ein Natriumsalz abscheidet. Der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten in eine eiskühle Mischung von 150 ccm Wasser und 5 ccm konz. Schwefelsäure gegossen, die Benzolschicht abgetrennt und die wäßr. Schicht mehrmals mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzollösungen werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Benzols hinterbleibt ein braun gefärbtes Öl, das im Wasserstrahlvak. rektifiziert wird. Zwischen 105–115° erhält man eine Fraktion, die teilweise erstarrt. Zweckmäßigerweise löst man diese in wenig Methanol und gießt in überschüssige 5-proz. Natronlauge. Man erhält so augenblicklich das feste, schwach gelb gefärbte Natriumsalz, das sofort abfiltriert, nachgewaschen und mit 10-proz. Schwefelsäure wieder zersetzt wird. Das sich abscheidende Öl wird in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der farblose Rückstand destilliert

nun einheitlich bei 108°/13 Torr. Das farblose Destillat erstarrt allmählich vollkommen. Aus Methanol erhält man farblose Prismen, die einen Schmp. von 40° besitzen; Ausbeute an reinem Produkt 4.5 g (28% d.Th.).

Das 3-Oxy-2-carbomethoxy-thiophen ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Petroläther, mit verd. Natronlauge, Kalilauge oder Sodalösung bilden sich in der Kälte die in Wasser schwer löslichen, schwach gelb gefärbten Alkalisalze, mit konz. Ammoniak ein farbloses Ammoniumsalz. Beim Erwärmen lösen sich diese unter dunkler Rotfärbung auf, dabei tritt Verseifung und Verharzung ein. Mit Eisen(III)-chlorid erhält man eine starke, rein tiefblaue Färbung.

$C_8H_6O_3S$ (158.2) Ber. C 45.56 H 3.82 S 20.22 Gef. C 45.10 H 3.98 S 20.30

3-Oxy-2-carbäthoxy-thiophen (XIII) (Z): In analoger Weise erhält man den entspr. Äthylester, wenn man 12 g (0.1 Mol) Thioglykolsäure-äthylester mit 9.8 g (0.1 Mol) Propiolsäure-äthylester in 100 ccm absol. Benzol mittels Natriumäthylats kondensiert, das frisch aus 2.3 g (0.1 Mol) gepulvertem Natrium und 4.6 g (5.9 ccm, 0.1 Mol) absol. Äthanol in 100 ccm absol. Benzol bereitet wurde. Die bei der Aufarbeitung zunächst erhaltene braune, ölige Flüssigkeit wird im Wasserstrahlvak. rektifiziert. Die zwischen 105 bis 120°/16 Torr übergehende Fraktion wird wieder über das Natriumsalz gereinigt. Man erhält so 5.2 g (30% d.Th.) einer farblosen Flüssigkeit, die konstant bei 109°/16 Torr übergeht, aber auch bei längerem Aufbewahren nicht erstarrt. Mit Eisen(III)-chlorid entsteht wieder eine tiefblaue Farbreaktion.

$C_7H_8O_3S$ (172.2) Ber. C 48.82 H 4.68 S 18.62 Gef. C 49.25 H 4.67 S 18.30

3-Methoxy-2-carbomethoxy-thiophen (XIV) (Z): Zu einer wie oben aus 7 g Nitrosomethylharnstoff in 100 ccm Äther bereiteten Diazomethan-Lösung werden 3.2 g (0.02 Mol) 3-Oxy-2-carbomethoxy-thiophen, in wenig Äther gelöst, gegeben. Nach 8tägig. Aufbewahren bei Zimmertemperatur mit aufgesetzter Kapillare wird der Äther abgedampft und der Rückstand durch Sublimation bei 100–110°/0.3 Torr gereinigt. Aus Methanol kristallisiert die Verbindung in Form feiner, verfilzter, farbloser Nadeln, die leicht sublimieren und im verschlossenen Röhrchen bei 54° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol; mit Eisen(III)-chlorid tritt keine Farbreaktion ein.

$C_7H_8O_3S$ (172.2) Ber. C 48.82 H 4.68 S 18.62 Gef. C 48.82 H 4.67 S 19.15

3-Oxy-2-carboxy-thiophen (XV) (Z): 1.58 g (0.01 Mol) 3-Oxy-2-carbomethoxy-thiophen werden in einem Einschlußrohr mit 30 ccm 5-proz. Natronlauge übergossen. Dabei bildet sich das gelbe Natriumsalz. Nach dem Zuschmelzen wird 8 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei tritt Auflösung und Verfärbung zu einem dunklen Rotbraun ein. Nach dem Erkalten wird mit Äther durchgeschüttelt, die alkalische Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Äther extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Dabei hinterbleiben braune, dunkel gefärbte Kristalle, die auf Ton abgepreßt werden. Durch Umkristallisieren aus wenig Aceton erhält man farblose, schuppige Blättchen vom Schmp. 108°. Ausb. 0.5 g (35% d.Th.). Die Reaktion mit Eisen(III)-chlorid ist auch hier rein tiefbau. Mit demselben Ergebnis läßt sich auch der Äthylester verseifen.

$C_6H_4O_3S$ (144.1) Ber. C 41.66 H 2.80 Gef. C 41.87 H 2.90

3-Oxy-thiophen (XVI) (Z): Erhitzt man eine geringe Menge des 3-Oxy-2-carboxy-thiophens in einem kleinen Reagenzglas im Schwefelsäurebad auf 120°, so beobachtet man, daß nach dem Schmelzen in rascher Folge Gasblasen entweichen. Nach einigen Min. ist die Kohlendioxyd-Abspaltung beendet. Das so erhaltene 3-Oxy-thiophen ist eine farblose Flüssigkeit, die auch in der Kältemischung nicht erstarrt. An der Luft tritt, auch unter Lichtausschluß, rasch Gelb-, dann Braunfärbung und Verharzung ein.

C_6H_4OS (100.1) Ber. C 47.98 H 4.03 Gef. C 48.64 H 4.30

Mit Eisen(III)-chlorid tritt in alkohol. Lösung rasch Blaurotfärbung auf, nach einiger Zeit setzt sich ein blaurot gefärbter Niederschlag ab, der vermutlich den Bis-[thiophen-(2)]-indigo (XVII) darstellt.

3-Oxy-2-carbäthoxy-5-phenyl-thiophen (XVIII) (Z): Die Verbindung wird genau so dargestellt wie oben für das 3-Oxy-2-carbäthoxy-thiophen angegeben. Das als Rohprodukt erhaltene braune Öl wird zunächst an der Ölpumpe fraktioniert und die zwischen 140 und 170°/0.3 Torr übergelende farblose Flüssigkeit durch Eingießen in 5-proz. Natronlauge in das Natriumsalz übergeführt. Durch Zersetzen mit verd. Schwefelsäure erhält man dann ein Produkt, das konstant zwischen 151–152°/0.3 Torr destilliert, in der Kälte sofort erstarrt und aus Äthanol in Form farbloser Prismen vom Schmp. 68° kristallisiert.

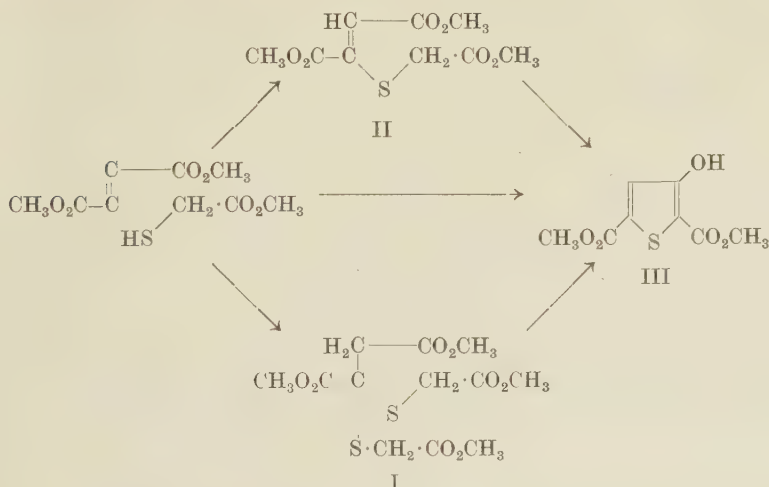
Aus einem Ansatz von 8.7 g (0.05 Mol) Phenylpropionsäure-äthylester und 6 g (0.05 Mol) Thioglykolsäure-äthylester wurden 4.1 g (30% d.Th.) des reinen Esters erhalten. Der Ester ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol. Mit Eisen(III)-chlorid entsteht eine tiefgrüne Färbung.

$C_{13}H_{12}O_3S$ (248.3) Ber. C 62.89 H 4.87 Gef. C 62.96 H 4.84

3. Eine einfache Darstellungsweise von 3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-estern

Die Bildung von 3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-estern aus Acetylendicarbonsäureester und Thioglykolsäureester erfolgt mit so großer Leichtigkeit, daß bereits mit alkoholischer Kalilauge, ja schon mit wäßriger Natronlauge in der Kälte Anlagerung und Ringschluß stattfindet.

Wie vor kurzem mitgeteilt²⁾, lagert sich Thioglykolsäure-methylester in Benzol mittels katalytischer Mengen von Piperidin an Acetylendicarbonsäure-dimethylester an; es entsteht α,α -Bis-[carbomethoxy-methylmercapto]-bernsteinsäure-dimethylester (I) vom Schmp. 84°. Wir haben nun beobachtet, daß hierbei die Ausbeute erheblich höher ist, wenn man ganz ohne Lösungsmittel arbeitet. In ähnlicher Weise erhielten wir auch den entsprechenden Tetraäthylester als gelbes Öl vom Sdp. 198–200°/0.02 Torr. Verwendet man von vorneherein nur 1 Mol. Thioglykolsäure-methylester, so bildet sich das einfache Additionsprodukt, der α -[Carbomethoxy-methylmercapto]-fumarsäure-dimethylester (II). daneben in geringer Menge I, sowie überraschenderweise



bereits der cyclische Ester III. Offensichtlich verursacht schon das Piperidin den Dieckmann-Ringschluß. Um zu prüfen, ob dieser auch mit anderen alkalischen Mitteln erfolgen kann, haben wir I und II mit verd. alkoholischer Kalilauge behandelt. In benzolischer Lösung von II erfolgt damit bereits in der Kälte der für die Bildung des Alkalisalzes des Hydroxythiophen-carbon-

¹⁾ III. Mitteil.: H. Fiesselmann u. G. Pfeiffer, Chem. Ber. **87**, 848 [1954].

²⁾ I. Mitteil.: H. Fiesselmann u. P. Schipprak, Chem. Ber. **87**, 835 [1954].

säureesters charakteristische Farbumschlag nach Goldgelb. Kurzes Stehenlassen in der Kälte, Ausschütteln mit Wasser und Ansäuern ergab so den 3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester (III) in vorzüglicher Reinheit in 86-proz. Ausbeute. Auf dieselbe Weise gelang auch der Ringschluß bei I unter Wiederabspaltung von 1 Mol. Thioglykolsäureester zum gleichen Ester III in 83-proz. Ausbeute. Alkoholische Natriumäthylatlösung oder äthylalkoholische Kalilauge führten analog in 80-proz. Ausbeute zum III entsprechenden Diäthylester vom Schmp. 69°.

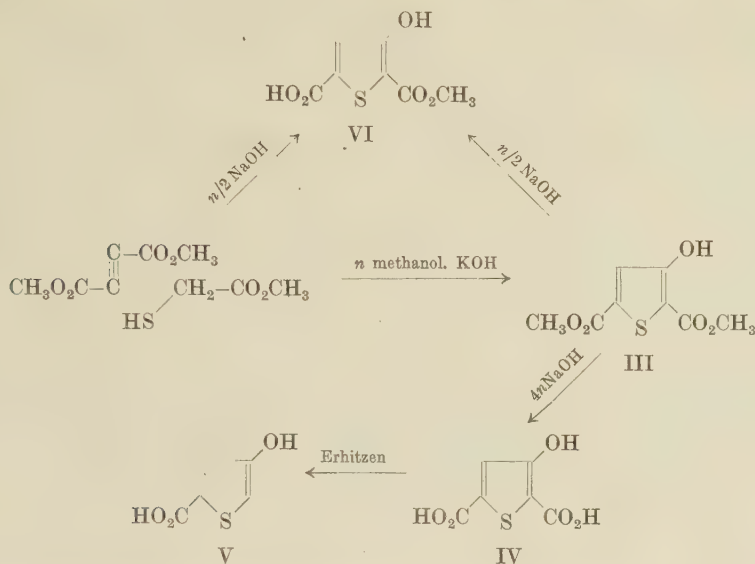
Die Tendenz zur Ausbildung des Thiophenringsystems ist also außerordentlich groß. Da weiterhin zu erwarten war, daß das Alkali auch die primäre Anlagerung des Thioglykolsäureesters an den Acetylendicarbonsäureester katalysiert, haben wir äquimolekulare Mengen beider Komponenten – sowohl in Benzol als auch in Methanol – mit einem Überschuß des alkalischen Mittels versetzt. Auch hierbei trat bereits in der Kälte die gelbe Farbe des Alkalisalzes des Hydroxythiophen-carbonsäureesters auf, und nach kurzer Einwirkung konnte nahezu völlig reiner Dimethylester III in 71-proz. Ausbeute isoliert werden. Der entsprechende Diäthylester entstand auf die gleiche Weise in 70-proz. Ausbeute.

Diese neue Methode gestattet, 3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-ester durch Lösen von Acetylendicarbonsäureester und Thioglykolsäureester in wenig Methanol und Zugabe eines geringen Überschusses von methanolischer Kalilauge in einfacher Weise zu gewinnen.

Von Interesse war noch, wie sich ein Gemisch der beiden Komponenten gegenüber verd. wäßriger Lauge verhält. Um eine möglichst schonende Einwirkung zu gewährleisten, schüttelten wir eine Lösung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Thioglykolsäure-methylester in Benzol in der Kälte mit $n/2$ NaOH. Der Ansatz wurde auch hier sofort gelb; nach 45 Min. wurde durch Ansäuern der wäßrigen Schicht eine farblose Verbindung erhalten, die aus wäßrigem Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 189° kristallisierte. Wie die nähere Untersuchung ergab, war der zunächst gebildete Hydroxythiophencarbonsäureester anschließend partiell verseift worden. Unterbrach man das Schütteln bereits nach 1–2 Min. und arbeitete sofort auf, so zeigte sich schon nahezu vollständige Umsetzung, jedoch noch keine Verseifung. Die Verseifung des Dimethylesters III mußte also sehr leicht erfolgen. Tatsächlich konnten wir auch beim Stehenlassen von III mit $n/2$ NaOH denselben Halbesther erhalten wie oben, und zwar in 94-proz. Ausbeute. Mit $4n$ NaOH tritt in der Kälte vollständige Verseifung zur Dicarbonsäure IV ein. Diese verliert sehr leicht Kohlendioxyd und geht in die von uns bereits beschriebene 3-Hydroxy-thiophen-carbonsäure-(5) (V) vom Schmp. 202° über³⁾. IV kann nur durch Ausfällen aus methanolischer Lösung mit Wasser als Dihydrat rein erhalten werden. Dieses besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt und kann durch vorsichtiges Erhitzen vom Kristallwasser befreit werden. Die Säure schmilzt dann bei 194° unter heftiger Kohlendioxydentwicklung, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 202°. Unter Entfernung der in Nachbar-

³⁾ H. Fiesselmann, P. Schipprak u. L. Zeitler, Chem. Ber. 87, 841 [1954].

stellung zur Hydroxygruppe stehenden Carboxylgruppe ist V entstanden. Da unser Halbestoff scharf bei 189° ohne Gasentwicklung schmilzt, kann ihm nur die Konstitution eines 3-Hydroxy-5-carboxy-2-carbomethoxy-thiophens (VI) zukommen.



Wie das vorliegende Ergebnis zeigt, erfolgt also bereits mit verd. wäßriger Natronlauge Anlagerung und Ringschluß zur Thiophenverbindung, wobei allerdings bei längerem Einwirken partielle Verseifung eintritt.

Beschreibung der Versuche*)

α, α -Bis-[carbomethoxy-methylmercapto]-bernsteinsäure-dimethylester (I): Man fügt zu 28.4 g (0.2 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 42.4 g (0.4 Mol) Thioglykolsäure-methylester unter Eiskühlung vorsichtig 25 Tropfen Piperidin und erhitzt am nächsten Tag noch 8 Stdn. auf dem sied. Wasserbad. Beim Anreiben unter Eiskühlung erstarrt das Ganze zu einem dicken gelben Kristallbrei. Durch scharfes Absaugen trennt man ölige Bestandteile ab, versetzt diese erneut mit einigen Tropfen Piperidin, beläßt 2 Tage bei Raumtemperatur und erhält so einen weiteren Anteil an Kristallen. Aus 60 ccm Methanol erhält man farblose Prismen vom Schmp. 84–85°. Ausb. 54.7 g (78% d. Th.); das Produkt ist mit dem von uns bereits früher beschriebenen identisch²⁾.

α, α -Bis-[carbäthoxy-methylmercapto]-bernsteinsäure-diäthylester: Analog aus 17 g (0.1 Mol) Acetylendicarbonsäure-diäthylester, 24 g (0.2 Mol) Thioglykolsäure-äthylester und 20 Tropfen Piperidin unter starker Erwärmung und Gelbfärbung. Man läßt über Nacht stehen, erwärmt 8 Stdn. auf dem sied. Wasserbad, nimmt das dicke gelbe Öl in 150 ccm Benzol auf, wäscht mit Wasser und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Benzols geht an der Ölpumpe als Vorlauf einfaches Anlagerungsprodukt und dann die Hauptmenge als hellgelbes Öl bei 198 bis 200°/0.001 Torr über. Ausb. 26.3 g (64% d. Th.).

($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{S}_2$ (410.5) Ber. C 46.81 H 6.38 S 15.62 Gef. C 46.61 H 6.32 S 15.33

*) Schmpp. auf dem Kofler-Heiztisch, unkorrigiert.

α -[Carbomethoxy-methylmercapto]-fumarsäure-dimethylester (II): Das aus 14.2 g (0.1 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 10.6 g (0.1 Mol) Thioglykolsäure-methylester mit 20 Tropfen Piperidin entspr. I erhaltene braune Öl wird in 100 ccm Benzol aufgenommen, mit Wasser, $n/2$ NaOH und Wasser gewaschen. Die Lösung wird dabei ziegelrot. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Benzol i. Vak. abgezogen und das zurückbleibende rote Öl an der Ölpumpe destilliert. Nach einem geringen Vorlauf geht II als schwach gelbes Öl bei $152^\circ/0.05$ Torr über. Ausb. 12 g (48% d. Th.).

$C_9H_{12}O_6S$ (248.2) Ber. C 43.54 H 4.87 Gef. C 43.83 H 4.95

Aus dem Destillationsrückstand scheiden sich allmählich Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol bei 84° schmelzen. Sie geben mit I keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 0.9 g.

Wenig konz. Salzsäure fällt aus der oben erhaltenen alkalischen Waschflüssigkeit gelbe Flocken; aus Wasser farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 111° . Sie geben mit methanolischer Eisen(III)-chlorid-Lösung eine beständige Blaurotfärbung und zeigen mit 3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester keine Schmelzpunktsdepression. Ausb. 0.4 g.

3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester (III): a) Aus α -[Carbomethoxy-methylmercapto]-fumarsäure-dimethylester (II): Man schüttelt 24.8 g (0.1 Mol) II mit 15 ccm Benzol und 160 ccm 1*n* methanol. KOH gut durch und läßt die gelbe Lösung 30 Min. bei Raumtemperatur stehen. Schon nach wenigen Minuten scheidet sich das gelbe Kaliumsalz von III ab. Durch Schütteln mit 600 ccm Wasser löst sich das Kaliumsalz auf, die Benzolschicht zieht man nochmals mit wenig Wasser aus. Beim Ansäuern fällt III sofort als dicker farbloser Niederschlag vom Schmp. 110° aus. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 111° . Ausb. 18.5 g (86% d. Th.). Gibt mit $FeCl_3$ in Methanol eine beständige Blaurotfärbung. — Mit trockenem $NaOCH_3$ in Benzol erhält man 48% Ausbeute.

$C_8H_8O_5S$ (216.2) Ber. C 44.44 H 3.73 Gef. C 44.30 H 3.72

b) Aus α, α -Bis-[carbomethoxy-methylmercapto]-bernsteinsäure-dimethylester (I): Die Suspension von 7.1 g (0.02 Mol) I in 40 ccm Benzol wird mit 80 ccm 1*n* methanol. KOH gut durchgeschüttelt. Dabei entsteht eine klare, gelbe Lösung mit grüner Fluoreszenz. Nach $1/2$ stdg. Stehenlassen wird die Benzollösung 3mal mit Wasser ausgezogen. Mit verd. Salzsäure fällt III als farbloser Niederschlag vom Schmp. 110° aus. Ausb. 3.6 g (83% d. Th.). — Mit alkoholfreiem $NaOCH_3$ in Benzol erhält man eine 45-proz. Ausbeute.

$C_8H_8O_5S$ (216.2) Ber. C 44.44 H 3.73 Gef. C 44.15 H 3.85

c) Aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Thioglykolsäure-methylester. 1. Mit Piperidin und 1*n* methanol. KOH in Benzol: Ein Gemisch von 10 g (0.07 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 7.4 g (0.07 Mol) Thioglykolsäure-methylester wird unter Kühlung mit 10 Tropfen Piperidin versetzt, 1 Stde. bei Raumtemperatur stehenlassen und noch 8 Stdn. auf 70° erwärmt. Dann nimmt man in 50 ccm Benzol auf, schüttelt 2mal mit Wasser aus und versetzt die verbleibende Benzollösung mit 100 ccm 1*n* methanol. KOH. Nach kräftigem Durchschütteln läßt man $1/2$ Stde. stehen, versetzt mit 200 ccm Wasser, trennt ab und schüttelt die Benzolschicht noch 2mal mit Wasser aus. Verd. Salzsäure fällt III als dicken, blaßgelben Niederschlag aus. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 111° ; Ausb. 9.95 g (65% d. Th.).

$C_8H_8O_5S$ (216.2) Ber. C 44.44 H 3.73 Gef. C 44.69 H 3.78

2. Mit 1*n* methanol. Kalilauge in Benzol: 10 g (0.07 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 7.4 g (0.07 Mol) Thioglykolsäure-methylester werden in 50 ccm Benzol gelöst und nach und nach mit 100 ccm 1*n* methanol. KOH versetzt; dabei schlägt die Farbe nach Goldgelb um. Nach $1/2$ Stde. schüttelt man mit 300 ccm Wasser. Beim Ansäuern fällt III als farbloser Niederschlag. Ausb. 10.8 g (71% d. Th.).

3. Mit 1*n* methanol. Kalilauge in Methanol: 10 g (0.07 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 7.4 g (0.07 Mol) Thioglykolsäure-methylester in 30

ccm Methanol, dazu unter Kühlung langsam 100 ccm 1*n* methanol. KOH. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. mit 200 ccm Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert. III fällt als dicker farbloser Niederschlag, Ausb. 12.8 g (85% d. Th.).

3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester: a) Aus α, α -Bis-[carbäthoxy-methylmercapto]-bernsteinsäure-diäthylester. 1. Mit Äthanol. Kalilauge in Benzol: 8.2 g (0.02 Mol) des Tetracarbonsäure-äthylesters werden in 40 ccm Benzol mit 100 ccm 1*n* Äthanol. KOH gut durchgeschüttelt. Aus der klaren, tiefgelben Lösung fällt nach kurzer Zeit das gelbe Kaliumsalz des 3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylesters aus. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird die Suspension mit 400 ccm Wasser gründlich durchgeschüttelt und die Benzolschicht nochmals mit Wasser ausgezogen. Beim Ansäuern der wäßr. Lösungen fällt der Hydroxythiophen-dicarbonsäureester als farbloser Niederschlag aus. Aus Äthanol lange, verfilzte, farblose Nadeln vom Schmp. 69°; Ausb. 3.9 g (80% d. Th.).

$C_{10}H_{12}O_5S$ (244.3) Ber. C 49.17 H 4.95 S 13.12 Gef. C 49.30 H 4.92 S 13.31

Der Ester gibt mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung eine beständige Violettfärbung. In der Kälte ist er in Äther, Aceton und Benzol leicht löslich, Alkohol löst etwas schwerer, Wasser löst auch in der Hitze nur schlecht, jedoch ist er mit Wasserdampf leicht flüchtig.

2. Mit Äthanol. Natriumäthylatlösung: 8.2 g (0.02 Mol) Tetracarbonsäure-äthylester werden in 150 ccm Äthanol gelöst und mit 100 ccm 1*n* Äthanol. Natriumäthylat versetzt. Dabei scheidet sich sofort das gelbe Natriumsalz ab. Nach 1 Stde. gibt man 300 ccm Wasser zu. Verd. Salzsäure fällt den 3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester als farblosen Niederschlag aus. Ausb. 3.6 g (73% d. Th.).

b) Aus Acetylendicarbonsäure-diäthylester und Thioglykolsäure-äthylester. 1. Mit Äthanol. Kalilauge in Benzol: Analog wie oben bei den Methylestern, Ausb. 69% d. Theorie.

2. Mit Äthanol. Kalilauge in Äthanol: Analog wie oben bei den Methylestern. Aus 8.5 g (0.05 Mol) Acetylendicarbonsäure-diäthylester, 6 g (0.05 Mol) Thioglykolsäureäthylester und 100 ccm 1*n* Äthanol. Kalilauge werden 10 g (82% d. Th.) 3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester erhalten.

3-Hydroxy-5-carboxy-2-carbomethoxy-thiophen (VI). a) Aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Thioglykolsäure-methylester mittels $n/2$ NaOH: Die Lösung von 10 g (0.07 Mol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 7.4 g (0.07 Mol) Thioglykolsäure-methylester in 50 ccm Benzol wird mit 300 ccm $n/2$ NaOH 45 Min. kräftig auf der Maschine geschüttelt. Durch Ansäuern der wäßr. Schicht mit verd. Salzsäure erhält man den Halbester als dicken farblosen Niederschlag. Aus 50-proz. Methanol lange farblose Nadeln vom Schmp. 189°; Ausb. 9.2 g (65% d. Th.).

$C_7H_6O_5S$ (202.2) Ber. C 41.58 H 2.99 S 15.85

Gef. C 41.58, 41.73 H 3.22, 3.15 S 15.90, 15.60

Mit Eisen(III)-chlorid beständige Violettfärbung, in Äther, Alkohol und Aceton leicht, in Benzol und Wasser schwer löslich, in Natriumhydrogencarbonat löslich unter CO_2 -Entwicklung.

b) Aus 3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5)-dimethylester mit $n/2$ wäßr. NaOH: 2.16 g (0.01 Mol) des Dicarbonsäureesters werden mit 70 ccm $n/2$ NaOH versetzt. Nach 30 Min. säuert man an. Ausb. 1.9 g (94% d. Th.).

3-Hydroxy-thiophen-dicarbonsäure-(2.5) (IV): 8.64 g (0.04 Mol) III werden mit 100 ccm 4*n* NaOH 24 Stdn. bei Raumtemperatur unter öfterem Umschütteln belassen, dann die klare gelbgrüne Lösung unter Kühlung vorsichtig mit halbkonzentrierter Salzsäure angesäuert. Der farblose krist. Niederschlag wird durch mehrmaliges Lösen in Methanol und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Man erhält rechteckige Blättchen, die sich zwischen 185° und 202° unter völliger Verkohlung zersetzen. Wie die Analyse zeigt, handelt es sich um das Dihydrat der Dicarbonsäure.

$C_6H_4O_5S \cdot 2H_2O$ (224.2) Ber. C 32.14 H 3.59 S 14.30 Gef. C 32.06 H 3.59 S 14.09

Es ist in Äther, Alkohol, Aceton, Essigester und Dioxan leicht, in Petroläther, Benzol und Wasser schwer löslich. Mit wäßriger Eisen(III)-chlorid-Lösung tritt eine beständige Violettfärbung auf. Mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung heftige CO_2 -Entwicklung unter Auflösen.

Das Dihydrat wird durch 5stdg. Trocknen i. Vak. über sied. Xylol entwässert und schmilzt dann scharf bei 194° unter heftiger CO_2 -Entwicklung, erstarrt dann wieder kurz und schmilzt erneut bei 202° unter Verkohlung.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{S}$ (188.1) Ber. C 38.30 H 2.14 S 17.04 Gef. C 38.42 H 2.31 S 16.69

L e b e n s l a u f .

Ich, Peter Schipprak, wurde am 15. April 1926 als Sohn des Fabrikdirektors Hermann Schipprak und seiner Ehefrau Anna, geborene Ott, in Aalen/Württ. geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich 1937 in die Schubart-Oberschule Aalen ein, von der ich im März 1945 den Reifevermerk erhielt.

Infolge einer Körperbehinderung wurde ich, an Stelle des Wehrdienstes, im September 1944 zum Arbeitseinsatz herangezogen und arbeitete dann bis März 1945 in den chemischen Laboratorien der Union-Kavalier-Werke in Aalen sowie der Schwäbischen Hüttenwerke in Wasseralfingen.

Im Januar 1946 begann ich an der Universität Erlangen mit dem Studium der Chemie und legte am 8. Mai 1951 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker ab.

